

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-326621

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58
4/02

H 0 1 M 4/58
4/02

C
D
Z

10/40

10/40

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-76340

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月24日

(31) 優先権主張番号 特願平9-77180

(32) 優先日 平9 (1997) 3月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 宮坂 力

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 二次電池の放電容量を高め、コスト面でも優れたリチウムイオン非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム含有金属複合酸化物を活物質とする正極、非晶質構造からなる金属複合酸化物を用いた負極と、非水電解質によって構成される二次電池において、該正極活物質が、 $Li_x Ni_{1-y} My O_{2-z} X$
a (Mは周期率表の第2族、第13族、第14族の元素、遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 2$) の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物であることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有金属複合酸化物を活性物質とする正極、非晶質構造からなる金属複合酸化物を用いた負極と、非水電解質によって構成される二次電池において、該正極活性物質が、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_a$ (Mは周期率表の第2族、第13族、第14族の元素、遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 2z$) の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物であることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項2】 該正極活性物質の組成が、 $0.01 \leq z \leq 0.25$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.5$ であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項3】 該正極活性物質のMが、Mg、B、Al、Sn、Si、Ga、Mn、Fe、Ti、Nb、Zr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項4】 該正極活性物質のMがMg、B、Al、Sn、Si、Ga、Mn、Fe、Ti、Nb、Zr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素とCoであることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項5】 該正極活性物質のM中のCoのしめる量が10モル%以上であることを特徴とする請求項4に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項6】 該負極活性物質が、錫酸化物を主体とし周期率表第1族、第2族、第13族、第14族、第15族、遷移金属、ハロゲン元素から選ばれる一種以上を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項7】 リチウム含有金属複合酸化物を活性物質とする正極、少なくとも1種以上の金属複合酸化物と炭素質材料を有する負極と、非水電解質によって構成される二次電池において、該正極活性物質が、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_a$ (Mは周期率表の第2族、第13族、第14族の元素、遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 2z$) の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物であることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項8】 該正極活性物質の組成が、 $0.01 \leq z \leq 0.25$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.5$ であることを特徴とする請求項7に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項9】 該正極活性物質のMが、Mg、B、Al、Sn、Si、Ga、Mn、Fe、Ti、Nb、Zr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素であることを特徴と

する請求項7または8に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項10】 該正極活性物質のMがMg、B、Al、Sn、Si、Ga、Mn、Fe、Ti、Nb、Zr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素とCoであることを特徴とする請求項7または8に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項11】 該正極活性物質のM中のCoのしめる量が10モル%以上であることを特徴とする請求項10に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項12】 該負極の金属複合酸化物と炭素質材料にしめる炭素質材料の量が10重量%以上、70重量%以下であることを特徴とする請求項7～11に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項13】 該負極の金属複合酸化物と炭素質材料にしめる炭素質材料の量が20重量%以上、50重量%以下であることを特徴とする請求項7～11に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項14】 少なくとも2種以上の金属複合酸化物を該負極に用いたことを特徴とする請求項7～13に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項15】 該2種以上の金属複合酸化物の少なくとも1種が結晶質の金属複合酸化物であり、他方が非晶質の金属複合酸化物であることを特徴とする請求項14に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高容量を有するリチウムイオン非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、汎用のリチウムイオン二次電池では、リチウムをイオン状態で可逆的にインターカレートする材料として各種の炭素質材料を負極に用い、正極には同じくリチウムイオンの可逆的な挿入放出が可能なリチウム含有金属複合酸化物を用いて、これらのリチウム吸蔵/放出材料を組み合わせたいわゆるロッキングチェア型のリチウムイオン二次電池が使用されている。正極活性物質としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等が広く用いられ、これらのなかでも特に特開昭55-136131で開示される LiCoO_2 は3.5V vs. Li以上の高い充放電電位を与え、且つ高容量を有する点で有利である。また、Co系に比べて供給量が多く低コストであるメリットから LiMn_2O_4 を正極材料に用いた二次電池が、特開平3-147276、同4-123769等に提案されている。負極活性物質として用いられる炭素質材料には、黒鉛質炭素材料、ピッチコークス、繊維状カーボン、低温で焼成される高容量型のソフトカーボンなどがあるが、炭素材料は高密度が通常2.20以下と比較的小さいため、化学量論限界のまでのリチウム挿入容量

(372mAh/g)で用いると、電池の実質容量を高く設計することが難しい。そこで炭素質材料を越える高容量密度を有するリチウム挿入可能な負極活物質として、特開平6-60867、同7-220721、同7-122274、同7-288123、および国際特許公開(PCT)WO96-33519には錫酸化物などを主体とする複合酸化物からなる非晶質型の活物質が開示されている。これらの非晶質酸化物の負極は、コバルト酸化物系の正極と組み合わせたときに最も高いエネルギー密度の電池を提供できるがコストが高い問題があり、一方、マンガン酸化物系の正極材料と組み合わせたときには、コスト効率の高い電池を提供することができるがエネルギー密度が低い問題が生じる。非晶質酸化物系負極材料の特長である高容量を維持しながらコスト効率においても優れた二次電池を提供するために、ニッケル酸化物系の正極を利用することが考えられ、欧州特許EP0651450公開公報には、非晶質酸化物負極と、 LiNiO_2 や $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 等のNi酸化物正極を用いることが記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらニッケル酸化物系正極の基本組成物である LiNiO_2 は、放電平均電圧が LiCoO_2 に比べて0.2V以上低く、充放電のサイクル寿命も一般に悪い。平均電圧が低いために、二次電池の放電の使用電圧範囲と放電終止電圧の条件によっては LiNiO_2 が低電圧部で担う容量を有効に発揮できなくなり、電池容量の増加を押さえてしまうことにつながる。本発明の課題は上述のような問題を解決し、酸化物非晶質の負極とニッケル酸化物系の正極を用いて、二次電池の放電容量を高め、コスト面でも優れたリチウムイオン非水電解質二次電池を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の以上の課題は、リチウム含有金属複合酸化物を活物質とする正極、非晶質構造からなる金属複合酸化物を有する負極と、非水電解質によって構成される二次電池において、該正極活物質が、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{X}_a$ (Mは周期率表の第2族、第13族、第14族の元素、遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 2z$)の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物であることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池により解決するに至った。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) リチウム含有金属複合酸化物を活物質とする正極、非晶質構造からなる金属複合酸化物を用いた負極と、非水電解質によって構成される二次電池において、

該正極活物質が、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{X}_a$ (Mは周期率表の第2族、第13族、第14族の元素、遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 2z$)の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物であることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池。

(2) 該正極活物質の組成が、 $0.01 \leq z \leq 0.25$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.5$ であることを特徴とする項1に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(3) 該正極活物質のMが、Mg、B、Al、Sn、Si、Ga、Mn、Fe、Ti、Nb、Zr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素であることを特徴とする項1または2に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(4) 該正極活物質のMがMg、B、Al、Sn、Si、Ga、Mn、Fe、Ti、Nb、Zr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素とCoであることを特徴とする項1または2に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(5) 該正極活物質のM中のCoのしめる量が10モル%以上であることを特徴とする項4に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(6) 該負極活物質が、錫酸化物を主体とし周期率表第1族、第2族、第13族、第14族、第15族、遷移金属、ハロゲン元素から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(7) リチウム含有金属複合酸化物を活物質とする正極、少なくとも1種以上の金属複合酸化物と炭素質材料を有する負極と、非水電解質によって構成される二次電池において、該正極活物質が、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{X}_a$ (Mは周期率表の第2族、第13族、第14族の元素、遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 2z$)の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物であることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池。

(8) 該正極活物質の組成が、 $0.01 \leq z \leq 0.25$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.5$ であることを特徴とする項7に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(9) 該正極活物質のMが、Mg、B、Al、Sn、Si、Ga、Mn、Fe、Ti、Nb、Zr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素であることを特徴とする項7または8に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(10) 該正極活物質のMがMg、B、Al、Sn、Si、Ga、Mn、Fe、Ti、Nb、Zr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素とCoであることを特徴とする項7または8に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(11) 該正極活物質のM中のCoのしめる量が10モ

ル%以上であることを特徴とする項10に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(12) 該負極の金属複合酸化物と炭素質材料にしめる炭素質材料の量が10重量%以上、70重量%以下であることを特徴とする項7~11に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(13) 該負極の金属複合酸化物と炭素質材料にしめる炭素質材料の量が20重量%以上、50重量%以下であることを特徴とする項7~11に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(14) 少なくとも2種以上の金属複合酸化物を該負極に用いたことを特徴とする項7~13に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(15) 該2種以上の金属複合酸化物の少なくとも1種が結晶質の金属複合酸化物であり、他方が非晶質の金属複合酸化物であることを特徴とする項14に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(16) 該非水電解液がエチレンカーボネートと LiPF_6 を含むことを特徴とする項1~15に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(17) 該非水電解液がエチレンカーボネートとジエチルカーボネートおよび LiPF_6 を含むことを特徴とする項16に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(18) 該非水電解液がエチレンカーボネートとジメチルカーボネートおよび LiPF_6 を含むことを特徴とする項16に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(19) 該正極活物質のXがフッ素であることを特徴とする項1~18に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【0006】本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池は、以下で詳述する正極活物質、負極材料およびリチウム塩を含む非水電解質からなる基本構成をもち、炭素材料負極を用いる従来型のリチウム電池に比べて高容量であることを特徴とする。高容量を担っている第1の要素は負極材料であり、本発明の負極材料は、金属複合酸化物と炭素質材料であり、錫酸化物を主体として含む非晶質構造の金属複合酸化物、非晶質構造の金属複合酸化物及び／または結晶構造の金属複合酸化物と炭素質材料の複合物が好ましい。この負極材料は電池の系外でリチウム含む構造に合成されるかあるいは活物質前駆体にあたる金属複合酸化物に電池内でリチウムイオンを電気化学的に挿入（インターカレート）する工程により得られ、リチウムを活物質とする負極として作用する。また、高容量を担う第2の要素は正極活物質として用いるリチウムニッケル複合酸化物である。本発明の正極活物質は、層状構造の LiNiO_2 を基本骨格としこれに性能改良のための他種元素が混合され固溶化したものが好ましく用いられ、電池外でリチウム化合物として合成される。

【0007】本発明の正極活物質は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}$

$y\text{O}_{2-z}\text{X}_a$ の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物である。ここで、Mは LiNiO_2 の骨格構造のなかでNiもしくはLiの一部を置換する金属もしくは半金属元素であり、 LiNiO_2 正極の充放電性能において放電平均電圧の増加やサイクル寿命の改善といった電池性能の改良に寄与する要素である。Mは周期率表の第2族、第13族、第14族の元素、遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、これらの元素の組成中の量は $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 2$ の範囲である。正極活物質のより好ましい形態は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_a$ （Mは周期率表の第13族、第14族の元素、遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.25$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.5$ ）の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物である。正極活物質の別のより好ましい形態は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_a$ （MはMg、B、Al、Sn、Si、Ga、Mn、Fe、Ti、Nb、Zr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 2$ ）の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物である。正極活物質のさらに好ましい形態は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_a$ （MはMg、B、Al、Sn、Si、Ga、Mn、Fe、Ti、Nb、Zr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.25$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.5$ ）の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物である。

【0008】本発明の正極活物質の別の態様は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2-a}\text{X}_b$ の組成で示されるニッケルとコバルトを同時に含有するリチウム複合酸化物である。ここで、Mは LiNiO_2 の骨格構造のなかでNiもしくはLiの一部を置換する金属もしくは半金属元素であり、 LiNiO_2 正極の充放電性能において放電平均電圧の増加やサイクル寿命の改善といった電池性能の改良に寄与する要素である。Mは周期率表の第13族、第14族の元素、NiとCo以外の遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、これらの元素の組成中の量は $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $z < y$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 2a$ の範囲である。このうち、正極活物質の好ましい組成の1つは、少なくともMに加えて酸素を置換する元素ハロゲンXが含有される構造であり、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2-a}\text{X}_b$ （Mは周期率表の第13族、第14族の元素、NiとCo以外の遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $z < y$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq b \leq$

2a)の組成で示される。また、さらに好ましい組成は、Xとしてフッ素が置換された組成であり、 $Li_x Ni_{1-y} Co_y-z M_z O_{2-a} F_b$ (Mは周期率表の第13族、第14族の元素、NiとCo以外の遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $z < y$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq b \leq 2a$)の組成で示されるニッケル、コバルト含有リチウム複合酸化物である。正極活物質の組成中のMとしては、Mn、Fe、Ti、B、Al、Sn、Si、Ga、Mg、から選ばれる1種以上の元素が用いられることが好ましく、Mの好ましい含量は $0.01 \leq z \leq 0.5$ の範囲である。また、Mとして特に好ましいのは、Mn、B、Al、Siから選ばれる1種以上の元素であり、このときに好ましい含量は、 $0.01 \leq z \leq 0.3$ の範囲である。

【0009】本発明のリチウムニッケル複合酸化物の合成は、リチウム原料であるリチウム化合物とニッケル原料であるニッケル化合物そしてCo、Mg、B、Al、Sn、Si、Ga、Mn、Fe、Ti、Nb、Zr、Mo、Wなどに代表される他元素Mを含む化合物を混合し、高温乾燥状態での原料粉末の焼成、あるいはソルゲル法などに代表される溶液状態による化学反応によって行われる。リチウム原料としては、LiOH、 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 $LiNO_3$ 、 Li_2SO_4 、 $LiHCO_3$ 、 $Li(CH_3COO)$ 、アルキルリチウムなどが用いられ、Ni原料には、NiO、 $NiCO_3$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 、Ni粉末、 $NiCl_2$ 、 $NiSO_4$ 、 $Ni_3(PO_4)_2$ 、 $Li(CH_3COO)_2$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $NiOOH$ 、Niアルコキシドなどが有用である。また、他元素Mの原料としては、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $CoCO_3$ 、 $Co(NO_3)_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $MnCO_3$ 、 MnO_2 、 $Mn(NO)_3$ 、 B_2O_3 、 $B(OH)_3$ 、 Al_2O_3 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 、 SnO_2 、 SnO 、 $SnCl_2$ 、Snアルコキシド、 SiO_2 、 SiO 、アルコキシシラン、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $MgCl_2$ 、 Fe_2O_3 、 $FeCl_3$ 、 $FeOOH$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 TiO_2 、 GeO_2 、 ZrO_2 、 Nd_2O_3 、 La_2O_3 、 BaO 、 $SrCO_3$ 、 La_2O_3 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 WO_3 、 $Ga(NO_3)_2$ 、 CuO 、 V_2O_5 、 Sm_2O_3 、 Y_2O_3 、 AlF_3 、 BaF_2 、 LiF 、 LaF_3 、 SnF_2 、 Li_3PO_4 、 $AlPO_4$ 、 Cs_2CO_3 、 $Ca(OH)_2$ 、 Na_2CO_3 などを用いることができる。これらの原料の混合は、固体粉末のまま混合しともよいし、複数の原料を溶媒に溶かして混合溶液としこれを乾燥固化あるいはスラリー状として混合物としても良い。焼成によって合成する場合は、上記の原料の粉末あるいはスラリー状の混合物を、 400°C から 1000°C 好ましくは 600°C から 900°C の温度で、酸素存在下あるいは酸素分圧が0.2気圧以上好ましくは酸素分圧が

0.5以上の雰囲気下で、4時間から48時間反応させて合成を実施する。焼成は必要に応じて同条件下あるいは条件を変えて複数回行って良い。原料混合物はあらかじめペレット状に充填し成型したものをを用いても良い。焼成の方法は、たとえば特開昭62-264560、特開平2-40861、同6-267538、同6-231767に記載の粉末混合法、特開平4-237953、同5-325966、同6-203834に記載の溶液混合法、特開昭63-211565に記載の共沈による合成法、特開平5-198301、同5-205741に記載の焼成物の急冷を行う方法、特開平5-283076、同6-310145に記載のペレット成型による焼成方法、特開平5-325969に記載の $LiOH$ 水和物を原料として熔融状態で焼成する方法、特開平6-60887に記載の酸素分圧制御下で合成する方法、特開平6-243871に記載のフッ素ドーブ法、特開平8-138670に記載の粒子の内部と表面の組成の異なる活物質を合成する方法などが有効である。

【0010】正極活物質が不純物として含む組成式中の元素(Li、Ni、Coおよび他元素M)以外の元素の含量は、重量濃度としてたとえばFeが0.01%以下、Cuが0.01%以下、Ca、Naおよび硫酸根(SO_4)がそれぞれ0.05%以下の濃度であることが好ましい。また活物質中の水分の含量は0.1%以下であることが好ましい。

【0011】正極活物質の好ましい粒径は、二次粒子の粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、一次粒子の粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは二次粒子の粒径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、一次粒子の粒径が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。ここで二次粒子とは微小な一次粒子が凝集して作る粒子を意味し、通常レーザー散乱式粒度分布測定などで測定される粒子サイズに相当し、通常定義される粒子サイズに相当する。粒子の形状は、特に二次粒子が球状であることが好ましい。また二次粒子の表面が多孔性であることが好ましい。

【0012】正極活物質の比表面積は、BET法による測定で $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることが好ましく、 $0.3 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることがより好ましい。また、正極活物質のタップ密度は2.3~2.9の範囲が好ましく、2.5~2.8の範囲がさらに好ましい。

【0013】本発明で用いる正極活物質粒子は結晶性であっても、非晶質構造を粒子の内部あるいは表面に含むものであってもよいが、結晶性であることが好ましい。結晶性の正極活物質粒子を用いる場合は、X線回折により測定されたa軸の格子定数が2.81~2.91の範囲で、13.7~14.4の範囲であることが好ましい。また、(104)面の回折ピーク強度の(003)面のピーク強度に対する比が、0.1~0.9の範囲であり、0.3~0.8の範囲であることが好ましい。ま

た結晶回折スペクトルにおいて炭酸リチウムやニッケル酸化物などの焼成原料あるいは副反応に由来する不純物のピークが認められないことが好ましい。

【0014】以下に、正極活物質の好ましい組成の例を示すが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.96}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.2}$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{B}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.07}\text{B}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.07}\text{B}_{0.03}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.1}$ 、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.97}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{P}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.1}$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.1}$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.1}$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.1}$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{O}_2$ 。

【0015】 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.26}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.26}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.2}$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.26}\text{B}_{0.04}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.2}$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.26}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.26}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.2}$ 、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.26}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.2}$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.28}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.07}\text{B}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.08}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.07}\text{B}_{0.03}\text{O}_{0.95}\text{F}_{0.05}$ 、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.07}\text{B}_{0.03}\text{O}_{0.95}\text{F}_{0.05}$ 、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.17}\text{Sn}_{0.08}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{P}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.27}\text{Sm}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ 。

【0016】本発明の二次電池に用いられる負極材料としては、金属複合酸化物と炭素質材料がある。錳酸化物を主体として含む非晶質構造の金属複合酸化物、非晶質構造の金属複合酸化物及び／または結晶構造の金属複合酸化物、あるいはこれらの複合金属酸化物と炭素質材料の複合物が好ましい。これらの負極材料は高容量のリチウム吸蔵を特長とすることから、高容量である上記のニッケル酸化物系正極とバランスよく組み合わせることにより、本発明の目的であるロッキングチェア型二次電池の高容量化を効率良く図ることができる。本発明で用いられる炭素質材料としては、難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料を挙げることができる。具体的には、特開昭62

—122066号、特開平2—66856号、同3—245473号等の各公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさの炭素材料、特開平5—290844号公報に記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開昭63—24555号、同63—13282号、同63—58763号、特開平6—212617号公報に記載の気相成長炭素材料、特開平5—182664号公報に記載の難黒鉛化炭素を2400℃を超える温度で加熱焼成された材料であり、かつ複数の002面に相当するX線回折のピークを持つ材料、特開平5—307957号、同5—307958号、同7—85862号、同8—315820号公報に記載のピッチ焼成により合成されたメソフェース炭素材料、特開平6—84516号公報に記載の被覆層を有する黒鉛、さらには、各種の粒状体、微小球体、平板状体、微小繊維、ウィスカーの形状の炭素材料、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、フルフリルアルコール樹脂の焼成体、水素原子を含むポリアセン材料などの炭素材料等を挙げることができる。特に特開平5—182664号公報に記載の炭素材料や各種の粒状体、微小球体、平板状体、繊維、ウィスカーの形状の炭素材料、また、メソフェーズピッチ、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂の焼成体、さらに、水素原子を含むポリアセン材料が好ましい。

【0017】本発明で用いられる複合金属酸化物としては、結晶性の化合物と非晶性の化合物とがある。本発明においては、これらの化合物を2種以上併用してもよい。例えば非晶性の化合物を併用してもよいし、結晶性の化合物と非晶性の化合物を併用してもよい。上記の炭素質材料と複合金属酸化物とを併用することもより好ましい形態である。複合金属酸化物としては、周期率表第1族、第2族、第13族、第14族、第15族、遷移金属、ハロゲン元素を含む酸化物であると好ましい。炭素質材料と複合金属酸化物とを併用する場合にその割合は、炭素質材料と複合金属酸化物の総重量に対する炭素質材料の重量で10%以上、70%以下が好ましく、20%以上、50%以下がより好ましい。

【0018】結晶性の金属酸化物としては、 Ag_2O 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 V_2O_5 、 NiO 、 CuO 、 ZnO 、 Mo_2O_3 、 In_2O_3 、 SnO 、 SnO_2 、 SnSiO_3 、 $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が好ましく、これらの化合物はリチウムを吸蔵してリチウムを含む複合酸化物となる。非晶質の複合金属酸化物としては、錳酸化物を主体とし周期率表第1族、第2族、第13族、第14族、第15族、遷移金属、ハロゲン元素から選ばれる一種以上を含む化合物である。これらの金属酸化物は負極活物質の前駆体とも呼ばれる。より具体的には、錳を主体として含む非晶質の複合酸化物であり下記一般式で示される負極活物質の前駆体に電気化学的にリチウムイオンが挿入されることによって得られる。

【0019】 $\text{Sn}_x\text{M}^{1}_{1-x}\text{M}^{2}_y\text{O}_z$

ここで、 M^1 は Mn、Fe、Pb、Ge から選ばれる1種以上を、 M^2 は Al、B、P、Si、周期率表第1族、第2族、第3族、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を示し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0.1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq z \leq 8$ 。上記の構造式に従ったさらに好ましい組成を述べると、 M^1 は Pb、Ge から選ばれる元素であり、 M^2 は B、P、Si、周期率表第1族、第2族から選ばれる2種以上の元素であり、 M^2 はとくに Al 以外の元素であることが好ましい。

【0020】上記の活物質前駆体へのリチウムイオンの挿入は、電池内において負極をリチウムイオンの存在下でカソード分極し、リチウムイオンを上記構造中に電気化学的に挿入することによって実施される。

【0021】本発明の上記の前駆体たる複合酸化物は構造中に非晶質構造を含むかしくは非晶質であることを特徴とする。本発明の複合酸化物が非晶質構造を含むとは、具体的には Cu K α 線を用いた X 線回折法で 2θ 値で 20° から 40° にかけて強度が弱くブロードな頂点を有する回折散乱帯を与える状態を意味し、このブロードな散乱帯中に結晶性の回折線を有してもよい。この結晶性の回折線は非晶質構造中にわずかに秩序性を持った構造部分が反映されたものである。さらに好ましくは、 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に結晶性の回折線が見られる場合、この結晶性の回折線のうち最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られる上記のブロードな散乱帯の頂点の回折線の強度の 500 倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは 100 倍以下、特に好ましくは 5 倍以下、最も好ましくは結晶性の回折線を有しないことである。

【0022】負極活物質前駆体は、錫原料である錫化合物、錫以外の元素を含む化合物の粉末を混合し、混合物を 800°C ~ 1500°C 好ましくは 900°C ~ 1200°C の高温で溶融し、4 時間 ~ 48 時間反応させて合成する。合成の雰囲気は窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気をを用いることが好ましい。とくに酸素分圧が 10^{-1} 以下、好ましくは 10^{-2} 以下の条件下で反応を行うことが好ましい。非晶質化を促進するために、反応物を 50°C ~ 500°C / 分の速度で急冷してもよい。また逆に非晶質構造の密度を高め強度を高める目的で徐冷をすることもできる。これらの方法で得られたガラス状の負極材料は、粒径分布を得るように粉碎処理して負極用粒子として用いる。負極粒子の好ましい範囲は、平均粒径として $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。溶融法のほかに、溶液反応を利用した合成法、たとえばゾルゲル法による合成を用いることができる。ゾルゲル法で合成される粒子の好ましい平均粒径の範囲は、二次粒子の粒径として $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ さらに好ましくは $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ である。

【0023】以下に、本発明で用いる負極活物質前駆体の好ましい例を示す。

SnSi_{0.8}P_{0.2}O_{3.1}
 SnSi_{0.5}B_{0.2}P_{0.2}O_{1.85}
 SnSi_{0.8}B_{0.2}O_{2.9}
 SnSi_{0.8}Al_{0.2}O_{2.9}
 SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.2}O_{1.65}
 SnSi_{0.3}Al_{0.1}P_{0.6}O_{2.25}
 SnSi_{0.4}B_{0.2}P_{0.4}O_{2.1}
 SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.5}O_{2.1}
 SnB_{0.5}P_{0.5}O₃
 SnK_{0.2}P_{0.3}O_{3.6}
 SnRb_{0.2}P_{0.8}O_{3.2}
 SnBa_{0.1}P_{1.45}O_{4.5}
 SnLa_{0.1}P_{0.9}O_{3.4}
 SnNa_{0.1}B_{0.45}O_{1.75}
 SnLi_{0.2}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.1}
 SnCs_{0.1}B_{0.4}P_{0.4}O_{2.65}
 SnBa_{0.1}B_{0.4}P_{0.4}O_{2.7}
 SnCa_{0.1}Al_{0.15}B_{0.45}P_{0.55}O_{3.9}
 SnY_{0.1}B_{0.6}P_{0.6}O_{3.55}
 SnRb_{0.2}B_{0.3}P_{0.4}O_{2.55}
 SnCs_{0.2}B_{0.3}P_{0.4}O_{2.55}
 SnCs_{0.1}B_{0.4}P_{0.4}O_{2.65}
 SnK_{0.1}Cs_{0.1}B_{0.4}P_{0.4}O_{2.7}
 SnBa_{0.1}Cs_{0.1}B_{0.4}P_{0.4}O_{2.75}
 SnMg_{0.1}K_{0.1}B_{0.4}P_{0.4}O_{2.75}
 SnCa_{0.1}K_{0.1}B_{0.4}P_{0.5}O₃
 SnBa_{0.1}K_{0.1}Al_{0.1}B_{0.3}P_{0.4}O_{2.75}
 SnMg_{0.1}Cs_{0.1}Al_{0.1}B_{0.3}P_{0.4}O_{2.75}
 SnCa_{0.1}K_{0.1}Al_{0.1}B_{0.3}P_{0.4}O_{2.75}
 SnMg_{0.1}Rb_{0.1}Al_{0.1}B_{0.3}P_{0.4}O_{2.75}
 SnCa_{0.1}B_{0.2}P_{0.2}F_{0.2}O_{2.6}
 SnMg_{0.1}Cs_{0.1}B_{0.4}P_{0.4}F_{0.2}O_{3.3}
 Sn_{0.5}Mn_{0.5}Mg_{0.1}B_{0.9}O_{2.45}
 Sn_{0.5}Mn_{0.5}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}
 Sn_{0.5}Ge_{0.5}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}
 Sn_{0.5}Fe_{0.5}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}
 Sn_{0.8}Fe_{0.2}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}
 Sn_{0.3}Fe_{0.7}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}
 Sn_{0.9}Mn_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}
 Sn_{0.2}Mn_{0.8}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}
 Sn_{0.7}Pb_{0.3}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}
 Sn_{0.2}Ge_{0.8}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}
 SnAl_{0.1}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.15}
 SnCs_{0.1}Al_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.65}
 SnCs_{0.1}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.05}
 SnCs_{0.1}Ge_{0.05}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.15}
 SnCs_{0.1}Ge_{0.05}Al_{0.3}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.60}

【0024】本発明の二次電池で上記の負極材料と共に用いることができる負極活物質としては、リチウム金属、上記のリチウム合金などがあげられる。上記リチウ

ム金属やリチウム合金の併用目的は、リチウムイオンを電池内で負極材料に挿入させるためのものであり、電池反応としてリチウム金属などの溶解析出反応を利用するものではない。

【0025】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148, 554）など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20, 971）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2~15重量%が特に好ましい。

【0026】結着剤には、通常、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。結着剤の添加量は、2~30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。

【0027】二次電池の製造に用いられる非水電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル（特開昭60-23, 973）、トリメトキシメタン（特開昭61-4, 170）、ジオキサラン誘導体（特開昭62-15, 771、同62-22, 372、同62-108, 474）、スルホラン（特開昭62-31, 959）、3-メチル-2-オキサゾリジノン（特開昭62-44, 961）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-

290, 069、同62-290, 071）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32, 872）、ジエチルエーテル（特開昭63-62, 166）、1, 3-プロパンサルトン（特開昭63-102, 173）などの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ （特開昭57-74, 974）、低級脂肪族カルボン酸リチウム（特開昭60-41, 773）、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI （特開昭60-247265）、クロロボランリチウム（特開昭61-165, 957）、四フェニルホウ酸リチウム（特開昭61-214, 376）などの1種以上の塩から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/あるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましいこれら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比率は、特に限定されないが、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネート対1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4/0.6~0.6/0.4（1, 2-ジメトキシエタンとジエチルカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6~0.6/0.4）が好ましい。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。以上の電解液のなかで、二次電池の充放電のサイクル寿命を良化する効果の点で、本発明の電解液組成として特に好ましいものは、少なくともエチレンカーボネートを溶媒、少なくとも LiPF_6 をリチウム塩として含む組成であり、もう1つの好ましい組成は、少なくともエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを共に溶媒として、少なくとも LiPF_6 をリチウム塩として含む組成であり、別の好ましい組成は、少なくともエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを共に溶媒として、少なくとも LiPF_6 をリチウム塩として含む組成である。

【0028】また、電解液の他に次の様な有機固体電解質も用いることができる。たとえばポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー（特開昭63-135447）、ポリプロピレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー（特開昭62-254, 302、同62-254, 303同63-193, 954）、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物（米国特許第4, 792, 504、同4, 830, 939、特開昭62-22, 375、同62-22, 376、同63-22, 3

75、同63-22、776、特開平1-95、117)、リン酸エステルポリマー(特開昭61-256、573)が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある(特開昭62-278、774)。また、無機と有機固体電解質を併用する方法(特開昭60-1、768)も知られている。

【0029】二次電池に用いるセパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリブレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として有用な範囲が用いられる。例えば、0.01~10 μ mが用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、5~300 μ mが用いられる。電解質にポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレーターを兼ねる場合がある。

【0030】放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ピリジン(特開昭49-108、525)、トリエチルフォスファイト(特開昭47-4、376)、トリエタノールアミン(特開昭52-72、425)、環状エーテル(特開昭57-152、684)、エチレンジアミン(特開昭58-87、777)、*n*-グライム(特開昭58-87、778)、ヘキサリン酸トリアミド(特開昭58-87、779)、ニトロベンゼン誘導体(特開昭58-214、281)、硫黄(特開昭59-8、280)、キノンイミン染料(特開昭59-68、184)、*N*-置換オキサゾリジノンと*N*、*N'*-置換イミダゾリジノン(特開昭59-154、778)、エチレングリコールジアルキルエーテル(特開昭59-205、167)、四級アンモニウム塩(特開昭60-30、065)、ポリエチレングリコール(特開昭60-41、773)、ピロール(特開昭60-79、677)、2-メトキシエタノール(特開昭60-89、075)、三塩化アルミニウム(特開昭61-88、466)、導電性ポリマー電極活物質のモノマー(特開昭61-161、673)、トリエチレンホスホンアミド(特開昭61-208、758)、トリアルキルホスフィン(特開昭62-80、976)、モルフォリン(特開昭62-80、977)、カルボニル基を持つアリール化合物(特開昭62-86、673)、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルフォリン(特開昭62-217、575)、二環性の三級アミン(特開昭62-217、578)、オイル(特開昭62-287、580)、四級ホスホニウム塩(特開昭63-121、268)、三級スルホニウム塩(特開昭63-121、269)などが挙げられる。

【0031】また、電解液を不燃性にするために含ハロ

ゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる(特開昭48-36、632)。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる(特開昭59-134、567)。

【0032】正極や負極の合剤には電解液あるいは支持塩を含ませてもよい。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン(特開昭48-36、633)、電解液(特開昭57-124、870)を含ませる方法が知られている。また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤(特開昭55-163、779)やキレート化剤(特開昭55-163、780)で処理したり、導電性高分子(特開昭58-163、188、同59-14、274)、ポリエチレンオキサライドなど(特開昭60-97、561)の表面層の被覆によって改質する方法が挙げられる。また、同様に負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を被覆したり(特開昭58-111、276)、Li塩により表面処理する(特開昭58-142、771)ことが挙げられる。

【0033】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、5~100 μ mのものが用いられる。

【0034】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。コインやボタンでは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状にプレスされて用いられる。また、シート、シリンダー、角では、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布、乾燥、脱水、プレスされて用いられる。その塗布厚みは、電池の大きさにより決められるが、乾燥後の圧縮された状態で10~500 μ mが特に好ましい。本発明の非水二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコンポケット(パームトップ)パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディタミナル、携

帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニデスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また太陽電池と組み合わせることもできる。以下に電池作製の実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0035】

【実施例】

実施例1

〔負極材料である複合金属酸化物の合成例、熔融法〕
 SnO 67.4 g、 B_2O_3 17.4 g、 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$ 7102.8 gを混合し、自動乳鉢で十分に粉碎、混合した後、アルミナ製るつぼにセットしてアルゴンガス雰囲気下で1000℃で10時間焼成を行った。焼成後、100℃/分の速度で急冷し、黄色透明ガラス状の負極活物質前駆体 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_3$ を得た（化合物A-1）。活物質のX線回折を測定したところ、 $\text{Cu}-\alpha$ 線の照射下で $2\theta = 20-35^\circ$ の領域にブロードな回折のバンドを示したが、結晶構造に帰属するシャープな回折線は検出されず、活物質構造がアモルファス（非晶質）であることが判明した。

【0036】〔正極活物質の調製の例〕 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （化合物C-1）を以下の方法で合成した。
 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の粉末をモル比1:0.8:0.2の割合で乾燥空気下乳鉢中で十分に混合し、酸素雰囲気下で650℃で6時間焼成を行った後、750℃で8時間焼成を行い、上記組成の化合物C-1を合成した。得られた粒子は、球状に近い形をもち、1次粒子の平均粒径が0.3μmであり、2次粒子の平均粒径が7μmであった。またBET法による比表面積は0.7m²/gであった。X線回折によって得られた(104)面/(003)面のピーク比は0.6であり、a軸の格子定数は2.83、c軸格子定数は13.89であった。においてpH10.5を与えた。同じ組成の活物質は、リチウム原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ に替えて LiNO_3 あるいは LiCO_3 、また、Ni原料として $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に替えて NiCO_3 を用いても合成することができた。更に $\text{Al}(\text{OH})_3$ を原料に用いて、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （化合物C-2）を合成した。また、フッ素原料として LiF を用いて、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{F}$

0.2（化合物C-3）を合成した。

【0037】正極の比較用活物質として LiCoO_2 （比較1）を Co_3O_4 、 Co_2O_3 の混合物と炭酸リチウムを Li/Co モル比が1.05となるように混合し、空气中で600℃で4時間、さらに880℃で8時間焼成を行って合成した。また比較用活物質として $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ （比較2）を、化学合成二酸化マンガン（CMD）と水酸化リチウムおよび炭酸コバルトを上記化学式の化学量論比で混合し、700℃で18時間空气中で焼成して合成した。

【0038】〔電極合剤シートの作製例〕正極合剤として、正極活物質の化合物C-1を90重量%、アセチレンブラック6重量%、そして結着剤としてポリテトラフルオロエチレンの水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%からなる混合物に水を加えて混練し、得られたスラリーを厚さ30μmのアルミニウムフィルムの両面に塗布して、正極シートを作製した。塗布シートを乾燥、プレスした結果、乾膜の塗布量は230g/m²、塗布膜の厚みはおおよそ90μmであった。

【0039】負極活物質前駆体として化合物A-1を86重量%、鱗片状黒鉛を3重量%、アセチレンブラック6重量%、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴムの水分散物4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%からなる混合物に水を加えてホモジナイザーで10000回転で10分以上混練し負極合剤スラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ18μmの銅フィルムの両面に塗布して、負極シートを作製した。塗布シートを乾燥、プレスした結果、乾膜の塗布量はおよそ70g/m²、塗布膜の厚みはおおよそ30μmであった。次に、負極シートの活物質層の表面に、鱗片状黒鉛と酸化アルミニウムの1:4（重量比）の混合物からなる保護層（平均厚さ5μm）を塗設し、表面保護層付きの負極シートを作製した。

【0040】〔シリンダー型電池の作製例〕厚さ35μmの金属Li箔を幅5mm長さ37mmの断片に裁断し、露点-60℃の乾燥空気中で、上記の負極活物質前駆体A-1を塗布した負極シートの両面の表面保護層の上に、2mmの規則的間隔を置いて圧着ローラーを用いて付着させた。負極シートへのLi付着量は重量としておよそ110mgであった。このリチウムは、負極活物質前駆体中へ電池内でリチウムを電解挿入し、負極活物質前駆体を活物質に転換するために用いられる。上記の正極シートを35mmの幅に裁断し、負極シートを37mmの幅に裁断して、シートの末端にそれぞれアルミニウム、ニッケルのリード板をスポット溶接した後、露点-40℃の乾燥空気中で150℃で2時間脱水乾燥した。第1図の電池断面図に示したように、脱水乾燥済みの正極シート（8）、セパレーターとして多孔性ポリエチレンフィルム（10）、脱水乾燥済みの負極シート（9）、そしてセパレーター（10）の順でこれらを積

層し、巻き込み機で渦巻き状に巻回した。この巻回体をニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(11)(負極端子を兼ねる)に収納した。この電池缶の中に電解質として1mol/リットル LiPF_6 (エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの2:2:6(体積比)混合液)を注入した。正極端子を有する電池蓋(12)をガスケット(13)を介してかして直径14mm高さ50mmの円筒型電池を作製した。なお、正極端子(12)は正極シート(8)と、電池缶(11)は負極シート(9)とあらかじめリード端子により接続した。なお、(14)は安全弁である。

【0041】上記と同様にして、正極活物質としてC-2、3を用い表1に示した電池を作製した。

【0042】上記のように作製した電池は負極活物質前駆体に塗布シート保護層上のリチウムが電気化学的に挿入されるプロセスが完成されていない電池前駆体である。そこで、負極活物質前駆体にリチウムを挿入させて負極活物質に変換し、電池前駆体を充放電サイクル可能

な二次電池とするための操作を、以下のように実施した。電池前駆体を、室温で12時間放置後、0.1Aの一定電流のもとで1時間予備充電を行い、次いで50℃のもとで10日間エージングを実施した。このエージングの工程で、負極上に担持したLiは溶解し、負極活物質前駆体の中に挿入されたことを確認した。この電池を活性化のために、 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ で室温下で4.2Vまで充電を行った。さらに、充電状態で電池を55℃に保持し、3日間エージングを実施した。以上の電池を、充電終止電圧4.2V(開回路電圧(OCV))、放電終止電圧2.8V(回路電圧)、 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ (0.2C相当)の電流密度の条件で繰り返し充放電させた。また電池を、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ (1.0C)の電流で充放電サイクルさせたときの、100サイクル終了後の0.2C放電の放電容量の初期容量に対する維持率を測定し、電池のサイクル寿命を評価した。

【0043】上記の電池について、放電容量とサイクル寿命の評価の結果を表1に整理した。

【0044】

表1

電池 番号	正極活物質	電池放電容量 (Ah)	サイクル寿命 100サイクル容量維持率(%)
1	比較1	1.00	88
2	比較2	0.89	87
3	C-1	1.10	90
4	C-2	1.12	92
5	C-3	1.10	94

【0045】表1の比較から、本発明に記載する正極と負極の材料の構成に従った二次電池が、正極にコバルト酸化物系活物質、あるいはマンガン酸化物系活物質を用いた二次電池に比較して、容量とサイクル寿命の点で優れていることがわかる。

【0046】実施例2

実施例1と同様な熔融急冷法によって、 SnO と SiO_2 を原料に用いてArガス中1200℃で12時間焼成し、 SnSiO_3 の組成をもつ非晶質のガラス体を合成し、これを振動ミルで粉碎して平均粒径が $3\mu\text{m}$ 、比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ の負極活物質前駆体(化合物A-2)を調製した。次に化合物A-2を天然黒鉛炭素粉末と1/19から8/2の種類の重量比で混合し、得られた混合物に対して、結着剤としてPVDFを5重量%添加した。これらをN-メチル-2-ピロリドンに分散して、実施例1と同様にホモジナイザーで混練し負極スラリー

を調製して、銅集電体の両面に均一に塗布して塗布量が $40\sim 80\text{g}/\text{m}^2$ の範囲の負極シートを作製した。この負極シートに対しては表面保護層と金属Liの担持によるリチウムの電解挿入を行わず、化合物C-1を塗設した正極シートとともに、実施例1の方法にしたがって巻回し、電解液の注液を行ない、第1図に示したシリンダー型電池を作製した。この電池を、実施例1と同様に $2\text{mA}/\text{cm}^2$ で4.2Vまで充電し、55℃に保持し3日間エージングを行って、活性化処理したのちに、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.8V、 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度の条件で繰り返し充放電させた。上記の電池について、第1サイクルの放電の電流容量とエネルギー容量および100サイクル終了後の電流容量の維持率を表2に比較した。

【0047】

表2

電池 番号	負極材料の組成比 炭素/化合物A-2 (重量比)	電流容量 (Ah)	エネルギー容量 (Wh)	サイクル寿命 100サイクルAh維持率 (%)
6	0.5/9.5	0.77	2.58	80
7	1/9	0.98	3.33	85
8	2/8	1.10	3.75	90

9	4/6	1.05	3.70	91
10	5/5	1.00	3.60	92
11	7/3	0.90	3.30	94
12	8/2	0.70	2.50	94

【0048】表2の比較から、負極組成において、炭素と金属酸化物の重量比が1/9から7/3の間で電池容量が高く、とくに2/8から5/5の間で高いことがわかる。

【0049】

【発明の効果】正極活物質の組成がリチウムニッケル複合酸化物、負極活物質が非晶質構造からなり錫酸化物を主体とする複合酸化物である非水電解質二次電池を用いることにより、正極にコバルト酸化物系活物質を用いた二次電池に比べて高容量で、サイクル性能にも優れたリチウムイオン二次電池を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシリンダー型の電池の断面図を示す。

【符号の説明】

- 8 正極シート
- 9 負極シート
- 10 セパレーター
- 11 負極缶（電池缶）
- 12 正極端子
- 13 ガasket
- 14 安全弁

【図1】

